

English Abstract for JP49004797

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1974-23813V [13]

Title :

Heat-resistant polymers for electric insulation coating - contg
hydantoin rings, prep'd by ester exchange catalysis of amino acid esters

Derwent Classes :

A26 A82 A85 G02 X12

Patent Assignee :

(HITD) HITACHI CABLE LTD

(HITD) HITACHI ELECTRIC WIRE CO LTD

Nbr of Patents :

2

Nbr of Countries :

1

Patent Number :

JP49004797 A 19740116 DW1974-13 *

BEST AVAILABLE COPY

JP79014636 B 19790608 DW1979-27

Priority Details :

1972JP-0043088 19720427

IPC s :

C08G-073/06 C09D-005/25 H01B-003/30

Abstract :

JP49004797 A

R1(NHCH₂COOR₂)_n (I) were R1-aromatic aliphatic, or alicyclic residues, R2=aliphatic residues, and n >2) are reacted with R₃(NHCOOR₄)_n (II) where (II) R₃ = aromatic aliphatic, or alicyclic residues, R₄=aliphatic residues, and n >2) in the presence of ester-exchange catalysts to give polymers contg. hydantoin rings, which are stable w.r.t. Freon. In an example, a 1:1 I(R1=(C₆H₄)CH₂ (C₆H₄), R₂=Et, and n=2)-II(R₃=(C₆H₄(CH₂(C₆H₄), R₄=Et, and n=2) was stirred for 5 hr. at 190 degrees with 0.1 wt. % PbO and 50 wt. % m-cresol in N, dild. to 40% conc. with m-cresol, stirred further 2 hr. at 200 degrees, dild. to 25% concn. with m-cresol, and a polymer (eta -0.8(0.5 g/100 ml. m-cresol, 30 degrees)) soln. obtnd. coated on a Cu wire (1 mm dia.) and baked at 400 degrees to give an enamelled wire (0.041 mm skin thickness) with 407 degrees short circuit temp. at 2 kg load.

Manual Codes :

CPI: A05-J02 A09-A01A A12-E01 G02-A05

Update Basic :

1974-13

Update Equivalents :

1979-27



(2,000円)

特許願

正

47. 4. 27

特許官長印

1. 発明の名称 耐熱性重合体の製造方法

2. 発明者

住所(固有) 東京都立川市立方町5丁目1番地
氏名 日立電線株式会社 研究所内

高田伸一 (他2名)

3. 特許出願人

住所 東京都千代田区丸ノ内2丁目1番2号
名称(512) 日立電線株式会社
代表者 井上勝正之
4. 代理人 〒100 井上勝正之
住所 東京都千代田区丸ノ内2丁目1番2号 日立電線株式会社内
氏名(712) 井上勝正之
電話 東京 (216) 1611 (大代表)

5. 添付書類の目録

- (1) 委任状 1通
 (2) 明細書 1通
 (3) ~~提出書類~~ 1通
 (4) ~~出願審査請求書~~ 1通
 (5) 閲査副本 1通

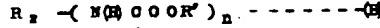
方式 ①実行制限
 寄合 47 043088

明細書

発明の名称 耐熱性重合体の製造方法

特許請求の範囲

下記一般式にて示される化合物(R₁)及び(R₂)を加熱反応させるのに際し、これをエステル交換反応触媒の存在下にて行い、これによりR₁O(H)とR₂O(H)とを離脱させ乍ら反応を進行させることを特徴とする耐熱性重合体の製造方法。



(式中 R₁ 及び R₂ は芳香族、脂肪族又は脂環族残基であり、R'及びR''は脂肪族残基、nは少なくとも2である。)

発明の詳細な説明

本発明はエナメル絶縁電線の被覆皮膜や絶縁テープ類などとして使用される耐熱性重合体の製造方法に係るものであり、更に詳しくは高温下で使用されるエナメル等の絶縁皮膜或は絶縁テープなどの構成材料として広く普及し使用されているポリイミドに比べて耐摩耗性及び耐アルカリ性に

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49 - 4797

⑬公開日 昭49.(1974) 1. 16

⑫特願昭 47-43088

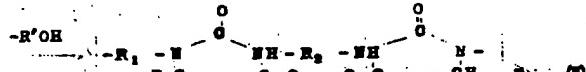
⑭出願日 昭47.(1972) 4. 27

審査請求 未請求 (全6頁)

府内整理番号 52日本分類

7133 45	26回E131
6843 48	60 B111
6843 48	62 C31

優れ、更にヨータレゾール等の安価な溶剤の使用が可能ことで經濟的有為性を有し、そして強化した場合の安定性及びポリイミドに近い優れた耐熱性を有すること等によつて特許づけられる新しい耐熱性重合体、即ちポリヒダントイン型の有利な製造方法に係るものである。
 この重合体の有利な製造方法として下記の如き反応に基づく製造方法が知られている。



ビスイミノ酢酸鈉等とジイソシアネート化合物とを反応させるもので、この反応はジイソシアネート化合物の-HNCO基がビスイミノ酢酸鈉等の-HNCO基へ付加することにより先ず(1)式にて接わされる中間重合体を生成し、次いで脱水反応によりヒダントイン型を含む(2)式の如きポリマーを生

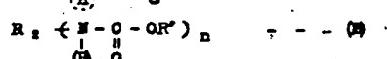
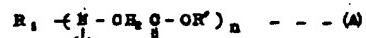
には予想に反し極端に反応効率が悪く、到底实用に供し得ないことが実験により確認された。

これはイソシアネート基に対するアルコールのマスキング結合力が極めて強固であることに起因しているもので、ビスイミノ酢酸誘導体との反応温度におけるアルコールの解離性が極端に劣ることから、イソシアネート基のビスイミノ酢酸誘導体に対する付加反応を事实上不可能にし、このため通常の反応温度では上記(1)式によるポリマーの生成を殆んど認めなくしているものである。

たとえば300°C或はそれ以上の高い温度に加熱しての反応も考えられるが、そのような高温下での反応は出発原料に変質や分解を招く可能性があり、避ける必要がある。

脂肪族誘導基によるマスキングに斯かる問題点が潜在していること、それは単に安定化イソシアネート化合物本来の機能喪失という面での不利益ばかりではなく、既に確立されている客のこの種ボリヒダントイン製造技術の信頼性のためにも極めて大きな欠陥であると云わざるを得ない。

し、これをエステル交換反応触媒の存在下にて行い、これによりR₁O及R₂O⁻とを離脱させ乍ら反応を進行させることを特徴とする耐熱性高分子の製造方法に係るものである。



この場合R₁及びR₂は芳香族、脂肪族又は脂肪族誘導基であり、又R'及びR''は脂肪族誘導基を示し、そしてロは少なくとも2の整数である。

ロは多くの場合2であり、多くても4までである。化合物(1)はたとえばジアミンとクロル酢酸アルキルとの反応により得られるもので、具体的には4-フエニレンビスイミノ酢酸メチルエステル、4-フエニレンビスイミノ酢酸プロピルエステル、4-フエニレンビスイミノ酢酸エチルエステル、ヘキサメチレンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ジフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ジフェニルスルホンビスイミノ酢酸エチルエステル、4,4'-ベシジフェノン

成する。

反応はたとえばヨークレゾール、N,N-ジメチルアルアセトアミド、ジメチルスルホキシドの如き溶媒中にて進行させられるものであるが、この場合イソシアネート化合物は安定性を確保する意味からそのイソシアネート基を適当なヒドロキシ化合物によつてマスクすることが行なわれている。

即ち、R'OOCH₂-R₂-NHCOOR⁻の形がそれであり、この場合R'としてはフェニル基、トリル基等の芳香族誘導基又はメチル基、エチル基等の脂肪族誘導基がこれに相当することになる。

ところで、このマスキング剤は不遅時にイソシアネート基を安定な状態にマスクし、必要時即ちイミノ酢酸誘導体との反応時にはその反応温度においてR'OHの形に効率よく解離して-NCO基を露出させることが必要であり、この意味でフェノール、トルエン等は理想的な化合物としてその性質が確認され、又イミノ酢酸誘導体とジイソシアネートとの反応に寄与しない有効なマスキング剤として使用されているが、一方R'が脂肪族誘導基の場合

又、これはマスキング剤の種類に關係なく、更には製造方法に拘わりなく云える問題であるが、ボリヒダントインの大きな欠陥としてフレオンに対する抵抗力不足が挙げられる。

この点はボリヒダントインをたとえば冷凍機用エナメル絶縁電線として適用するような場合に致命的な欠陥となるものであり、その改善はボリヒダントインの優れた特性活用の面からも強く望まれているところである。

本発明はビスイミノ酢酸誘導体の-OH基に対して-NCO基を付加反応させることによつてポリマー生成反応を進行させるといつてこれまでの反応形態を根本から改め、これを全く異質の技術思想に基づく反応形態に変えることによりこれまで問題のあつた脂族誘導基結合の場合に効率良く反応を進行させることができ、而も生成ポリマーをしてフレオンに対する抵抗力を具備せしめることのできる新規で有利なボリヒダントイン製造技術の提供を目的として為されたもので、下記一般式にて示される化合物(1)及び(2)を加熱反応せらるの際に

ビスイミノ酢酸プロピルエステル、4,4'-ジフエニルメタンビスイミノ酢酸オクチルエステル等が使用される。

化合物④はジイソシアネート化合物からよりもジアミンとクロル炭酸アルキルとから得る方が有利であり、具体的には4,4'-ビス(4-カルボメトキシアミノ)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-カルボブロトキシアミノ)ジフェニルメタン、4,4'-ビス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルエーテル、4,4'-ビス(4-カルボメトキシアミノ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-カルボエトキシアミノ)ジフェニルサルファイド、N,N'-ジカルボエトキシ-4-フェニレンジアミン、N,N'-ジカルボエトキシエチレンジアミン、N,N'-ジカルボエトキシ-4-キシリレンジアミン等が使用される。

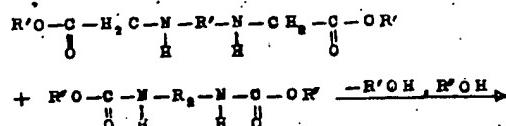
エストラル交換反応触媒としてはたとえば酸化鉄、

をひとつの目安として成る程度定量的に確認することができる。

前にも述べたように本発明により得られるヒダントイイン含有ポリマーの大きさを特長として耐フレオン性の向上がある。

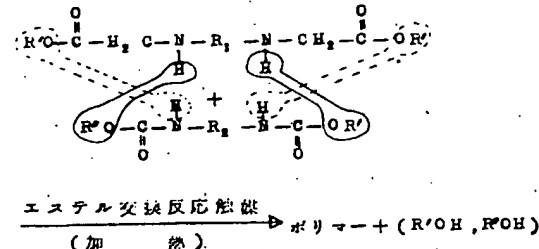
その向上度合については後述実施例において具体的に実証されるが、この耐フレオン性の向上理由について次のような考え方方が大きな可能性のもとに成り立つ。

即ち、R'OH と R''OH の圧縮に伴ない両化合物には各々ほどのラジカルが生ずるが、下記のようにこれらのラジカルが両化合物間で互いに架橋構造を形成して行くことが考えられ、この反応は R'OH と R''OH の離脱が併行して起こるほど効率的に進行することになる。



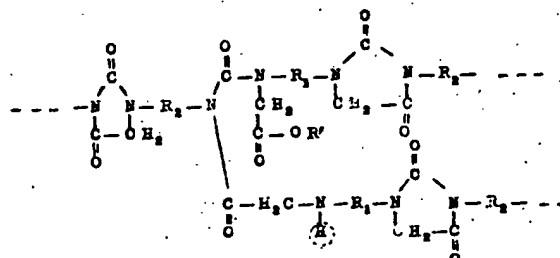
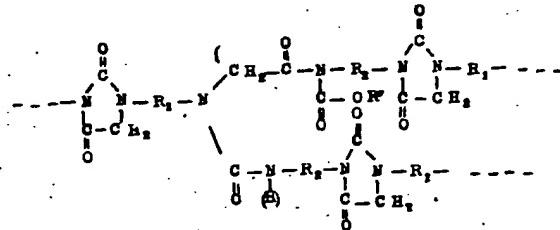
特開昭49-4797 (3)
酸化マグネシウム、三酸化アンチモン等の金属酸化物或はテトラブチルチタネートなどが使用され、これが分子中所定箇所での脱アルコールを進行させる重要な存在となる。

反応はヨークレゾール、N,N'-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶媒中で進められるのが普通であり、反応のメカニズムは次のようなものとなる。



加熱温度は实用的反応物と安定した反応系の保の意味から150~230°Cの範囲内が好ましい。R'OH と R''OH の反応反応は極めて効率良く進行しそれと併行してポリマーが生成して行く。

ポリマーの生成は反応系の粘度上昇によつて知ることができ、その生成度合はたとえば量元比粘度



(更に R'OH 及び R''OH が離脱して架橋化。)

このようなことはビスイミノ酢酸導体の-NH基に対してジイソシアネート化合物の-NCO基が付加結合する形式の従来の反応形態では到底考えられないことである。

又、本発明の場合には脱アルコールとそれに伴うエストラル交換的反応を基盤としていることから反

これは加熱温度によつて大きく支配されることになつて、従つて温度操作による分子量の調整が容易である点にもひとつの特徴を有している。

化合物(4)及び(4')の反応比は通常モル比にて行われ、その場合に分子量が最も大となる。

ビスイミノ酢酸誘導体に対するイソシアネート基の付加反応を基本構造とする従来の方法では前記(1)式にて示される中間重合体を経由してポリヒダントインへと変換されるが、このことはたとえばヨークレゾール中で出発原料を指定温度下にて反応せじめ、次いで指定されたポリヒダントインへの変換温度に加熱する前の生成重合体に対する元素分析を行うときの分子構造の確認を以つて明確に知ることができる。

本発明におけるひとつの発見としてこの中間重合体の当量に相当する生成重合体が元素分析により殆んどその存在を示さないか或は示したとしても極く僅かしか示さないこと、これは注目すべき点である。

このことは反応形態の相違に起因しているものと

証される。

次に本発明製造方法の実施例について説明する。

実施例 1

4. イージアミノジフェニルメタンとクロル酢酸エチルとを該者倍モルの場合にして水反応系中、80℃の温度下にて反応させることにより4. イージフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステルを得る。

一方4. イージアミノジフェニルメタンとクロル炭酸エチルとを同じように該者倍モルの割合にて80℃の水中で反応させることにより4. オーピス(ヨーカルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンを得る。

次にこの4. イージアミノジフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル及び4. オーピス(ヨーカルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンの50対50モル%混合後、一酸化鉄0.1重量%及びヨークレゾール50重量%を塩素気流中攪拌下で190℃にて加熱反応させた。

反応開始後5時間を経過すると、内容物の粘度

特開昭49-4797(4)

思われ、ビスイミノ酢酸誘導体に対するイソシアネート基の付加反応をしてポリマー生成への反応開始とする従来の構造では考えられないことである。

又、赤外分光分析によつても一日日基の存在が極めて僅少であること、これは殆んど乃至は大部分がヒダントイン段階へ進行していることを示すものと推測され、この点で本発明の方法は従来の方法とは大きく異なつている。

結果として中間重合体に相当すべき段階で既に本発明の場合には高分子量の重合体を生成することになり、この点で極めて特徴的である。

ビスイミノ酢酸誘導体の一日日基へイソシアネート化合物の一日日基を付加させる従来の方法において一日日基を脂肪族残基によりマスキングした場合に反応が進行しないこと、そしてこれに反して本発明の場合には効率良く反応が進行することについて、この点が従来方法との対比において本発明の極めて大きな特長であるが、このことは後述実施例におけるデータによつて具体的に実

上昇が認められ、この段階で既にヨークレゾールを加え40%濃度の浴液とした後温度を200℃に上昇させ、引続き2時間の間加熱攪拌を続行した。

数後にヨークレゾールを更に反応系中へ投入してから反応を終了させ、25%濃度の塩料を得た。

次にこのようにして得られた塗料を1.00mm径の断面丸型の鋼棒体上に塗布した後、これを400℃の焼付炉中で加熱焼付け、更にこの焼付焼付け操作を数回繰り返すことにより所定形状の絶縁電線を製造した。

尚、上記塗料中樹脂分の還元比粘度はヨークレゾール中測定の場合(0.5g/100ml, 30℃)に0.80であり、これが充分且つ強れた組である。

又、上記塗料をガラス板上に塗布してこれを220℃で20分間加熱したところ、透明で強靭なフィルムが得られた。

実施例 2

4. イージアミノジフェニルメタンとクロル酢酸メチルとから及び4. イージアミノジフェニルメタンとクロル炭酸エチルとから実施例1と同様な方法で4. イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル及び4. オーピス(ヨーカルボエトキシアミノ)ジフェニルメタンを合成し、次にこれら両化合物の50対50モル%比混合物、テトラブチルタリネート0.5重量%及びヨークレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流中で攪拌し乍ら180°Cの温度にて5時間反応させる。

次に更に40%濃度となるようにヨークレゾールを追加した後200°Cで2時間反応を施行させ、最後にヨークレゾールを追加して25%濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分のヨークレゾール中測定(0.58/100ml, 30°C)による過元比粘度は0.85であり、又、この塗料から実施例1と同様にして所定の絶縁電靱を得、強制なフィルムを得た。

実施例3

酢エチルとを後者を3倍モルの割合にして水反応系中80°Cの温度下にて反応させることにより1, 2, 4-トリカルボエトキシアミノベンゼンを合成し、次にこの1, 2, 4-トリカルボエトキシアミノベンゼン20モル%、実施例1と同様にして粉られたり、イージフェニルメタンビスイミノ酢酸エチルエステル50モル%及び4. オーピス(ヨーカルボエトキシアミノ)ジフェニルメタン20モル%、テトラブチルタリネート0.8重量%及びヨークレゾール50重量%から成る混合液を実施例1と同一条件にて反応させることにより20%濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分の過元比粘度は0.65であり、又この塗料から実施例1と同様にして所定の絶縁電靱を得た。フィルム形成能力も充分であった。

参考例

4. イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル50モル%、4. オーピス(ヨーカルボエトキシアミノ)ジフェニルメタン50

モル%及びヨークレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流下190°Cの温度にて30時間攪拌し、次に40%濃度となるようにヨークレゾールを追加した後温度を200°Cに上昇させて引抜き10時間加熱乾燥したが、重合体の生成を証明する粘度上昇はなかつた。

以上により粉られた溶液をともかくも実施例1と同様にして導体上に塗布焼付たところ、皮膜の形成は全く不可能であると共に導体上には粉末状物が付着しているに過ぎず、又ガラス板上に塗布後220°Cにて20分間加熱してみてもやはり粉末状物が残存しているのみでフィルムの形成は認められなかつた。

比較例

4. イージフェニルメタンビスイミノ酢酸メチルエステル50モル%、4. オージイソシアネートジフェニルメタン50モル%及びヨークレゾール50重量%から成る混合液を窒素気流中で搅拌し乍ら190°Cの温度にて8時間反応させた。

次に 40% 濃度となるようにマークレゾールを追加した後 200°C で 3 時間反応を行させ、最後にマークレゾールを更に追加して 25% 濃度の塗料を調整した。

塗料中樹脂分のマークレゾール中測定 (0.59 / 1.00 mg, 30°C) による還元比粘度は 0.35 であり、又、この塗料から実施例 1 と同様にして所定の絶縁性能を得た。

実施例 1 と同様な対ガラス板上フィルム形成も可能であり、強靭なフィルムが得られた。

次に以上説明した各例により得られた絶縁電線の特性を下表に示す。

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	参考例	比較例
絶縁皮膜厚 (μ)	0.041	0.040	0.041	0.041	—	0.040
可 振 性 (自己絆巻付) 異常なし	同 左	同 左	同 左	—	同 左	
絶縁破壊電圧 (対地り法) (KV) 200°C 24hr 加熱後	13.0	12.7	12.5	12.7	—	12.0
耐摩耗性 (回) (往復式) 荷重 600g	124	138	142	157	—	88
熱衝撃特性 180°C-1hr 自己絆自	同 左	同 左	同 左	—	同 左	
220°C-1hr 自己絆自	同 右	同 左	同 左	—	同 左	
耐薬品性 (H ₃ BO ₃ 濃度 1.2%) (室温, 24hr) NEON (10%)	5 日	5 日	5 日	5 日	—	5 日
耐熱軟化性 (荷重 2kg) (250°C-5hr)	良	良	良	良	—	良
短絡温度 (°C) (荷重 2kg)	407	428	430	435	—	420
耐フレオノ性 皮膜硬度 外 裏	4 日	4 日	4 日	4 日	—	B
	良	良	良	良	—	粘着化

(備考)

- (1) 可振性、絶縁破壊電圧、耐摩耗性、熱衝撃特性、耐薬品性及び耐熱軟化性は JIS-C-3210 に準じて測定。

(2) 短絡温度は昇温速度 4°C/分の条件下、JIS C-3210 の耐軟化性試験に準じて測定。

(3) 耐フレオノ性は冷蔵機用オイルとフレオノン 22 との 1 対 1 (重量比) 混合液中に 1,25°C の温度下 1 時間浸漬した後測定。

以上のように本発明はビスイミノ酢酸銅導体の一基に対して -MCO 基を付加反応させるというこれまでの反応形態を根本から改め、これを全く異なる技術思想に基づく反応形態とすることによりポリマー生成反応を極めて効率良く進行させることができ、而も生成ポリマーをして得られた耐フレオノ性を備えさせることのできる新規且つ有利なビダントイン含有ポリマーの製造方法を提供するものであり、その工業的価値は極めて大なるものがある。

6. 前記以外の発明者

住 所 東京都文京区本郷 5 丁目 1 番地
日立製作所内

氏 名 斎木 邦博

住 所 同 上

氏 名 立江 雄亮

代理人弁理士 平田 忠雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.